

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-222750

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 8 月 30 日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 L 31/04

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 L 31/04

技術表示箇所

E

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-312243

(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 11 月 30 日

(31) 優先権主張番号 P 4 4 4 2 8 2 4, 3

(32) 優先日 1994 年 12 月 1 日

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 390039413

シーメンス アクチエンゲゼルシャフト  
S I E M E N S A K T I E N G E S E L  
L S C H A F T

ドイツ連邦共和国 ベルリン 及び ミュ  
ンヘン (番地なし)

(72) 発明者 フォルカー プロブスト

ドイツ連邦共和国 ミュンヘン エリラン  
トシュトラーク 7

(72) 発明者 イエルク リマシュ

ドイツ連邦共和国 ミュンヘン エンテン  
バッハシュトラーク 55

(74) 代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外 2 名)

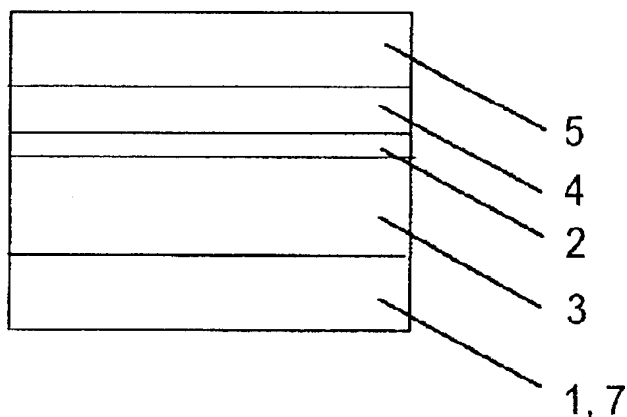
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基板上に太陽電池を製造する方法及びカルコパイライト吸収層を有する太陽電池

(57) 【要約】

【課題】 カルコパイライト吸収層 (4, 5) を有する太陽電池の製造方法を提供する。

【解決手段】 製造過程で Na, K 及び Li から選択される元素又は該元素の化合物をドーピング添加することにより、完成した吸収層内に所望のアルカリ金属含量を得る。場合によるアルカリ金属含有基板 (1) からのアルカリ金属イオンの付加的拡散侵入は、基板と吸収層の間に拡散遮断層 (2) を設けることにより阻止する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板（１， ７， ８）上に、背面電極（３， ６）、カルコパイライト吸収層（４， ５）及び前面電極を有する太陽電池を製造する方法において、吸収層（４， ５）の製造前又は製造中に Na， K 及び Li から選択される元素又は該元素の化合物をドーピングにより添加し、かつ製造工程中の吸収層内への基板からアルカリ金属イオンの付加的拡散を、拡散遮断層（２， ６， ９， １０a）を基板と吸収層の間に配置するか又はアルカリ金属不含の基板（７）を使用することにより阻止し、それにより完成した吸収層内における前記元素の所望のかつドーピングにより決まる濃度を調整することを特徴とする、基板上に太陽電池を製造する方法。

【請求項 2】 前記元素を酸素、硫黄、セレンとの化合物又はハロゲン化物の形で背面電極（３）に析出させる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 前記元素がナトリウムであり、かつ  $\text{Na}_2\text{S}$  又は  $\text{Na}_2\text{Se}$  として吸収層（４， ５）をその下にある電極（３， １０， １０a）上に形成する前に析出させる、請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】 前記元素又はその化合物のドーピングによる添加を蒸発により行う、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】 前記元素又はその化合物のドーピングによる添加をスパッタリングにより行う、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】 前記元素又はその化合物が背面電極（３）又は吸収層（４， ５）の成分と一緒にそれらの混合ターゲットからのスパッタリングによる析出の際に添加する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】 太陽電池をガラス基板上に構成し、かつ  $\text{TiN}$ ，  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，  $\text{SiO}_2$ ，  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ，  $\text{ZrO}_2$  又は  $\text{TiO}_2$  から選択される拡散遮断層（２， ６）を基板と吸収層（４）との間に配置する、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】 ガラス基板（１， １０）上に直接、 $\text{TiN}$ ，  $\text{Pt}$  又は  $\text{Pd}$  から選択される導電性拡散層（２）を配置する、請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】 カルコパイライト吸収層（４， ５）を  $\text{CuIn(Ga)Se}_2(\text{S}_2)$  ( $=\text{CIGS}$ ) 系から製造しかつそのために（アルカリ金属）元素又は該元素の化合物を元素の原子数  $10^{14} \sim 10^{16}/\text{cm}^2$  の太陽電池の表面積に対する量で添加する、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 10】  $\text{Na}$ ，  $\text{K}$  及び  $\text{Li}$  の群から選択される元素を原子数  $10^{14} \sim 10^{16}/\text{cm}^2$  の吸収層の量で含有する元素カルコパイライト吸収層を有する太陽電池。

【請求項 11】 基板（１）上に背面電極（３）、カルコパイライト吸収層（４， ５）、窓層及び前面電極を有する構造を有し、かつ基板と吸収層の間にアルカリ金属イオンのための拡散遮断層（２）が配置されている、請

求項 10 記載の太陽電池。

【請求項 12】 ガラス基板（１）、モリブデン電極（３）、系  $\text{CuIn(Ga)Se}_2(\text{S}_2)$  ( $=\text{CIGS}$ ) からなるカルコパイライト吸収層（４， ５）からなる構造、及び吸収層（２）と基板の間に配置された、 $\text{TiN}$ ，  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，  $\text{SiO}_2$ ，  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ，  $\text{ZrO}_2$  又は  $\text{TiO}_2$  から選択される拡散遮断層（２）を有する、請求項 11 記載の太陽電池。

【請求項 13】 拡散遮断層（２）が  $20 \sim 100 \text{ nm}$  の厚さを有する、請求項 11 記載の太陽電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、カルコパイライト吸収層を有する太陽電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 光電池における主目的は、できるだけ長時間安定かつ高効率を有すると同時に低い製造コストで製造できる太陽電池を開発することである。その際のみ、この形のエネルギー発生は別の方法に対して競合する。

【0003】 現在、効率及び長時間安定性に関しては単結晶からなるソーラモジュールが標準的である。

【0004】 廉価かつ長時間安定性の太陽電池を製造するための有望な評価は、現在では単結晶  $\text{I-III-V}$   $\text{I}_2$  カルコパイライト半導体からなる太陽電池であると推測される。特に  $\text{CuInSe}_2(\text{CIS})$  及び系  $\text{CuIn(Ga)Se}_2(\text{S}_2)$  ( $=\text{CIGS}$ ) からなる同系の合金は、高い吸収係数、直接的帯域遷移及び太陽スペクトルに合った帯域間隔を有する材料である。該材料は、廉価な薄膜析出法で製造されかつ実験室実験で既に  $17\%$  を越える効率を有する。

【0005】 慣用のセル構造は、ガラス基板、モリブデン背面電極、多結晶カルコパイライト半導体からなる厚さ  $1 \sim 5 \mu\text{m}$  の吸収層、薄膜の硫化カドミウム窓層及び透明な前面電極からなる。

【0006】 記録効率は専らアルカリ金属含有ガラス基板、例えばソーダ石灰ガラス ( $\text{Kalknatronglas}$ ) 上に製造される太陽電池で達成することができるとが判明した。別の材料では、カルコパイライト吸収層の粒子成長に不利な基板影響が確認される。その他は同一の製造条件で、別の基板材料をでは約  $200 \text{ nm}$  の平均粒子直径を有する微結晶質層が得られる。付加的に、カルコパイライト層の表面に種々の面被覆の特に微結晶質のかつ大きさ最大約  $50 \text{ nm}$  の結晶子が形成される。このことは電池電流、最大達成可能な無負荷電圧、短絡電流密度及び占積率の低下を惹起する。

【0007】 太陽電池特性の依存性の原因として、基板に由来する不純物が推測される。基板は吸収層の層形成の際に軟化点の近くまで加熱されるので、特にアルカリ金属及びアルカリ土類金属が基板から半導体中に拡散侵

入することがある。フロートガラスからなる慣用の基板は、ナトリウム 13～15%、カルシウム 5～7%、マグネシウム 4～5% 及びカルシウム 0.5～1% の（土類）アルカリ金属濃度を有する。

【0008】カルコパイライト吸収層を有する太陽電池を製造する際には、ソーダ石灰ガラスの電池特性に対するプラスの影響が付加的に基板材料の前処理、例えば未被覆の並びにまたモリブデン背面電極により被覆された基板の表面の浄化、湿分、持続時間及び温度に関する貯蔵条件に依存するという問題が生じる。また、モリブデン背面電極の析出条件も、太陽電池特性に影響を及ぼす。種々異なった析出条件が第一にアルカリ金属又はアルカリ土類金属イオンに対する拡散特性に影響を及ぼすと推測される。そのためにはまた、カルコパイライト吸収層を製造するために使用される熱量は太陽電池特性に対するもう 1 つの影響値であると言える。

【0009】もう 1 つの欠点として、カルコパイライト層はしばしばモリブデン背面電極に対する付着力が悪いことが挙げられる。

【0010】カルコパイライト吸収層を有する高価な太陽電池を大規模に製造するために必要である 100% のプロセス制御は、実地においては莫大な費用をかけてのみ可能であるにすぎない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は、製造後の太陽電池の特性に対する従来制御不可能であった基板影響を排除し、それにもかかわらず最大効率を可能にする良好な電池特性及び形態学的に良好に形成された吸収層を有する太陽電池を生ずる、系  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2(\text{S}_2)$  (=CIGS) からなるカルコパイライト吸収層 (4, 5) を有する太陽電池の製造方法を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】前記課題は、本発明により請求項 1 記載の方法により解決される。

【0013】本発明の別の実施態様及び特別に構成された太陽電池は、別の請求項から明らかである。

【0014】本発明は、既にカルコパイライト吸収層内にアルカリ金属元素が存在するとそれから製造された太陽電池の効率及び別の特性は改良されるという発見に起因する。しかし、所望のアルカリ金属含量の調整は、本発明では、例えばアルカリ金属含有基板からのアルカリ金属の援助により達成するのではなく、反対に吸収層内へのアルカリ金属拡散を完全に抑制しかつ背面電極の製造中又はその後にアルカリ金属元素又はアルカリ金属元素化合物の計量添加により達成する。

【0015】更に、本発明は、プラスの効果は吸収層内のアルカリ金属濃度の一定の閾値において初めて生じるという認識を利用する。この閾値は、本発明による方法で確実に達成されかつそれを上回ることができる。

【0016】更に、本発明によれば、吸収層内のアルカリ金属濃度を高めると吸収層とその他の通常使用される層との間の付着力が悪くなるという問題が回避される。

【0017】カルコパイライト吸収層内にアルカリ金属含量を有していないその他は同じ構造の太陽電池とは異なり、以下の太陽電池特性の改良が達成される：太陽電池の最大達成可能な無負荷電圧が、少なくとも 80mV ないし 500mV 高められる。

【0018】短絡電流密度は、 $40\text{mV}/\text{cm}^2$  以上、ひいては理論的に可能な最大値の近くまで達する。

【0019】占積率は従来最大 65% から 70% 以上に上昇する。

【0020】太陽電池の無負荷電圧は、既に最少アルカリ金属含量で高まる。

【0021】モリブデン電極に対する吸収層の付着力は、改良される。

【0022】本発明に基づき基板とは無関係に製造される吸収層は、太陽電池にとって有利な形態を有する。該吸収層は粗粒子状であり、かつ  $1\sim 5\mu\text{m}$  である吸収層の層厚さの範囲内の平均粒径を有する。従来アルカリ金属不含の基板上での吸収層で観察されたような、微結晶質の表面層は形成されない。従って、本発明による方法のためには、適当な基板の大きな選択性が提供される。

【0023】吸収層のアルカリ金属含量の正確な高さは決定的に太陽電池の効率に関与するので、本発明による方法によれば、まず第一にアルカリ金属含量に関する簡単なプロセス制御が提供される。該方法は確実に、初めて太陽電池の高いかつ最高の効率の達成を可能にする、吸収層内の適当なアルカリ金属含量を有する太陽電池を生じる。

【0024】本発明によれば、吸収層の所望のアルカリ金属含量は有利には背面電極に対する境界周辺で調整される。実験により、吸収層の表面からのアルカリ金属元素の侵入は太陽電池の低い効率を惹起することが判明した。それでもなお吸収層の厚さ全体にわたり一定のアルカリ金属含量を有する太陽電池は、アルカリ金属不含のものに比して改良される。

【0025】所望のアルカリ金属量の導入は、元素ナトリウム、カリウム又はリチウムの計量した添加により行うことができる。アルカリ金属の添加は、拡散セル又は線形蒸発器からの蒸発により行うことができる。

【0026】しかしながら、所望のアルカリ金属含量は、適当なアルカリ金属化合物の計量した添加により行うのが有利である。これらは特に酸素、硫黄、セレンとのそれぞれの化合物又はハロゲン化物である。硫黄及びセレンは既にカルコパイライト半導体の構成成分であるので、そのアルカリ金属との化合物は吸収層内に付加的な不純物をもたらさない。

【0027】アルカリ金属化合物の析出は、有利にはスパッタリング又は蒸発により行う。その際には、アルカ

リ金属化合物ターゲット又はアルカリ金属化合物とセレン化銅  $Cu_xSe_y$  との混合ターゲット又はアルカリ金属化合物とセレン化インジウム  $In_xSe_y$  との混合ターゲットを使用することができる。同様に、金属-アルカリ金属混合ターゲット、例えば  $Cu/Na$ 、 $Cu-Ga/Na$  又は  $In/Na$  も可能である。

【0028】ナトリウム、カリウム又はリチウムの導入は、アルカリ金属元素を加えた金属ターゲットからの背面電極のスパッタリングにより行うこともできる。

【0029】適当なアルカリ金属含量は、カルコパイライト吸収層の層厚さ及び製造方法に左右される。出発成分での層構成及び引き続いての急速な調質 (Rapid Thermal Annealing) による化合物半導体への変換を介する 2 工程方式製造方法のためには、太陽電池の面積当たりアルカリ金属  $10^{14} \sim 10^{16}$  原子/cm<sup>2</sup> の量が有利であることが判明した。それ以上の濃度では、付着力の劣化が生じる恐れがある。

【0030】析出したアルカリ金属量の制御は、校正した振動石英測定、吸収分光分析又は質量分光分析により行うことができる。

【0031】アルカリ金属含有基板、特にガラス基板を使用すると、吸収層内へのその製造中の基板からの付加的なアルカリ金属拡散は拡散遮断層により阻止される。このためには、窒化珪素、窒化チタン、酸化アルミニウム、 $SiO_2$ 、 $TiO_2$  又は  $ZrO_2$  からなる薄い層が適当である。酸化アルミニウム、二酸化珪素又は酸化ジルコニウムからなる電気絶縁性拡散遮断層を、直接基板の上に配置することができる。

【0032】該拡散遮断層は、吸収層の製造前に構造化法によって侵害されるべきでない。薄い酸化アルミニウム及び酸化珪素層は可視範囲内で透明であるので、光学的に透明な基板を使用する際には背面から基板を貫通してレーザ構造化を行うことができる。このような方法は、例えば欧州特許出願公開第 0536431 号明細書に記載されている。拡散遮断層を侵害しないもう 1 つの方法は、リフトオフ (Lift off) 技術である。背面電極の析出の際にマスク技術を使用することも、拡散遮断層の侵害をもたらさない。

【0033】導線性材料からなる拡散遮断材料は、基板と背面電極の間に又は背面電極と吸収層の間に配置することができる。しかしながらその際、直列回路を達成するためには、該拡散遮断層は、背面電極と一緒に構造化すべきである。吸収層の形成中にアルカリの拡散を阻止するためには、背面電極と拡散遮断層の一緒に構造化は吸収層の製造後初めて行うことができる。

【0034】十分な遮断作用は、約  $20 \sim 100$  nm の薄い窒化アルミニウム、窒化チタン、酸化アルミニウム、酸化チタン又は酸化ジルコニウムにより達成される。

【0035】該拡散遮断層は、公知の析出法、例えば化

合物ターゲットのスパッタリング又は元素ターゲットの反応性スパッタリングにより大面積的、化学量論的にかつ緊密に施すことができる。

【0036】本発明のもう 1 つの実施態様では、アルカリ金属イオンに対して完全に安定な遮断作用を有し、従って拡散遮断層として役立てることができる背面電極を使用することができる。この実施態様においては、付加的な拡散遮断層は不必要である。そのような背面電極は、例えば完全に窒化チタンから形成されていてもよい。また、このような完全な遮断作用を有する背面電極を 2 つの層から構成することも可能であるが、しかしこのことは既に記載した背面電極/導電性拡散遮断層の組み合わせに相当する。

【0037】

【実施例】次に、実施例及び 6 つの図面につき本発明を詳細に説明する。任意の基板上に高価なカルコパイライト吸収層を製造する本発明の可能性を略示横断面図で示す。

【0038】図 1 において、アルカリ金属含有基板 1 としては、例えばソーダ石灰ガラスからなるガラス板が利用される。その上に、拡散遮断層 2 を約  $20 \sim 100$  nm の層厚さで析出させる。拡散遮断層のために材料としては、酸化アルミニウム、窒化チタン、二酸化珪素、窒化珪素、酸化チタン又は酸化ジルコニウムを利用することができる。

【0039】その上に今や、背面電極 3、例えば約  $1 \mu$  m のモリブデン層をスパッタリングにより施す。

【0040】次の工程で、所望のアルカリ金属含量を有するカルコパイライト吸収層を背面電極 3 上に製造する。この場合、所望のアルカリ金属含量の導入自体はカルコパイライト吸収層のための製造方法に依存する。

【0041】そのためには、2 工程法で、化合物半導体の元素をほぼ正確に化学量論的量で含有する、化合物半導体の出発成分よりなる多層構造を製造する。第 2 工程で、出発成分を化合物半導体に転化させる。この場合、出発成分は銅、インジウム、ガリウム、セレン及び硫黄又はそれらの相互の 2 元化合物からなっているもよい。2 工程法の 1 つの変法では、非金属成分 (硫黄又はセレン) を少なくとも一部分相応するセレン又は硫黄含有雰囲気を通じて供給することができる。

【0042】化合物半導体の製造方法に左右されない変法では、アルカリ金属元素を有利には硫化物又はセレン化物に形で背面基板に析出させる。その上に、第 2 工程で再び化合物半導体の成分からなる多層構造を製造しかつ引き続き調質工程で典型的には  $500^\circ\text{C}$  以上の温度で化合物半導体に転化する。

【0043】背面電極 3 の境界面に、アルカリ金属分の少ない半導体層 5 の下のアルカリ金属分の多い半導体層 4 が形成された、図 1 に示した構造が得られる。

【0044】選択的に、アルカリ金属化合物の計量供給

は、多層構造の別の成分と一緒に同時スパッタリングにより行うこともできる。

【0045】吸収層を製造するための 1 工程式方法では、成分を同時に蒸発させかつ熱い基板上に直接化合物半導体を形成する。この場合には、出発段階で相応するアルカリ金属化合物をその他の成分と同時に蒸発させることができる。

【0046】吸収層の製造とは無関係な 1 つの変法においては、例えば背面電極材料のほかにナトリウム、カリウム又はリチウムを含有する金属ターゲットのスパッタリングによりアルカリ金属含有背面電極 3 を製造する。次いで、化合物半導体を形成するために必要な調質工程でアルカリ金属イオンの化合物半導体内への拡散を行う。この際に、再び図 1 に示した構造が得られる。

【0047】図 2 には、背面電極 3 と拡散遮断層 2 に関する層順序が図 1 に比して交換されている 1 つの変法の結果が示されている。この変法に関しては、拡散遮断層が導電性材料から構成されている点で制限される。背面電極 3 及び拡散遮断層 2 のための材料としては、例えばモリブデンと窒化チタン、パラジウム又は白金との組み合わせ及びそれらの特に珪素との化合物が該当する。またチタン又はその他の電極材料と窒化チタンとの組み合わせも好適である。

【0048】吸収層の製造もしくはアルカリ金属含量の吸収層 4、5 への導入は、第 1 の実施例と同様に行うことができる。

【0049】図 3 は、アルカリ金属吸収層 4、5 が背面電極 6 及びアルカリ金属含有基板 1 の上に配置された層構造を示す。この場合には、背面電極 6 はアルカリ金属拡散に対して完全な遮断作用を有する、従って同時にアルカリ金属含有基板上の拡散遮断層として役立つ。この電極 6 のための適当な材料は、特に窒化チタンのほかにまた図 2 による実施例のために好適な材料である。

【0050】カルコパイライト吸収層の製造及びアルカリ金属含量の吸収層内への導入は、既に記載した方法で行うことができる。アルカリ金属元素もしくはアルカリ金属化合物の背面電極 6 への境界層の周辺への導入は、完成した吸収層 4、5 においてアルカリ金属分の多い層領域 4 とアルカリ金属分の少ない層領域 5 を生ずる。

【0051】アルカリ金属含有吸収層 4 の直ぐ下に拡散層 2、6 が配置された図 2 及び図 3 の実施例においては、該拡散層は別の機能が満足される：該拡散層は、半導体もしくはカルコパイライト吸収層 4 に対する抵抗接点の製造のために役立ちかつ更に、カルコパイライト吸収層 4、5 の製造工程において生成しかつ背面電極と反応することができるような元素及び化合物のための拡散及び反応遮断を行う。このことは特にモリブデン背面電極の直ぐ上にカルコパイライト吸収層を形成するような太陽電池に比較して有利である。セレン又は硫黄、従ってカルコパイライト化合物半導体の成分との反応によ

り、カルコパイライト吸収層の製造条件下で、背面電極上の吸収層の付着力、背面電極と半導体の抵抗接触及び別の太陽電池特性に対する不利な影響を有する硫化モリブデン及びセレン化モリブデンが生成する恐れがある。従って、この本発明による実施例によれば、半導体の製造を十分に背面電極の化学的及び物理的特性から解脱させることができる。半導体と背面電極との反応、例えばまた半導体成分銅、ガリウム又はインジウムとの合金形成が残る。この理由から、図 2 及び図 3 による実施例は電気絶縁性アルカリ金属不含の基板 7 のためにも重要である。

【0052】図 4 は、アルカリ金属不含の基板を有するもう 1 つの層構造を示す。このためにはセラミック及び特に酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム又は酸化チタンが好適である。

【0053】本発明によればこの場合アルカリ金属元素のために拡散遮断層が必要でないので、また背面電極 3 のための材料選択もこのことに関して制限されない。

【0054】吸収層の製造は、既に記載したように行う。この場合、背面電極 3 に対する境界面の周辺におけるアルカリ金属含量の導入によりアルカリ金属分の多い層領域 4 とアルカリ金属分の少ない層領域 5 が形成される。

【0055】図 5 は、本発明のもう 1 つの実施例において同様にアルカリ金属不含であるが、但し導電性の基板に関する構造を示す。この実施例に関しては、背面電極 3 と基板 8 との間に付加的な絶縁層 9 が必要であるにすぎない。このことは、構造化による後からのソーラモジュールの集積した直列接続が可能であることに対する前提条件である。電気絶縁のほかに、該絶縁層は基板と背面電極の間の反応バリアとしてかつ場合により不純物のための拡散バリアとして働く。絶縁層 9 のための適当な材料は、酸化アルミニウム、酸化珪素又はその他の絶縁体、例えば窒化珪素、酸化ジルコニウム又は酸化チタンである。背面電極 3 の代わりに、選択的に図 2 による背面電極組み合わせ 2 及び 3 又は図 3 の背面電極 6、背面電極と化合物半導体 4、5 との反応を回避するために使用することができる。

【0056】ナトリウム、カリウム、リチウム又は相応するアルカリ金属化合物の計量添加下での背面電極 3 及び吸収層 4、5 の析出は、既に記載したように行う。吸収層内に、そのようにしてまたアルカリ金属分の多い層領域 4 とアルカリ金属分の少ない層領域が形成される。

【0057】太陽電池を製造するためのもう 1 つの方法は、公知方法に基づく。n 導電形窓層として、(p 導電形) 吸収層 5 を介して例えば厚さ 10 ~ 50 nm の硫化カドニウム層を製造する。その上に、最後に前面電極を、例えば厚さ 1  $\mu$ m の酸化亜鉛層の形で析出させる。しかしながら、一般に別の窓層及び別の透明な前面電極との組み合わせも可能である。

【0058】十分に高いモジュール電圧を達成するためには、太陽電池は最後になお集積接続することができる。このためには、太陽電池のそれぞれ個々の層をその直後に構造化することができる。この場合には常に、吸収層の製造前に拡散遮断層が侵害されないように注意すべきである。拡散遮断層内での既に最小の構造欠陥が、調質後に吸収層内でのアルカリ金属濃度の上昇を惹起することがある。引き続いての調質を行わなければ、構造線に沿った拡散遮断層の傷害又は除去はアルカリ金属濃度の上昇をもたらさない。

【0059】図6は、スーパストレート電池の構想を基礎とした本発明の実施例を示す。光入射は、この電池の場合には、アルカリ金属不純物が基板10内に存在する場合には、場合により拡散遮断層を備えた透明基板10を透して行われる。基板(層10及び10aからなる)に、引き続き、例えばドーピングされた金属酸化物、例えば酸化錫又は酸化亜鉛からなってもよいTCO(Transparent Conductive Oxide)からなる透明な前面電極11を設ける。次の工程は、アルカリ金属含有吸収層12の製造である。太陽電池製造の最後に、化合物半導体への抵抗接触を行う金属背面電極を設ける。

【0060】実施例：ソーダ石灰基板/60nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mo/Na<sub>2</sub>Se/CIGS(図1参照)  
厚さ2mmのソーダ石灰基板に、標準ガラス洗浄直後に60nmの薄い密なAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>化合物ターゲットから高周波スパッタリングにより析出させる。60nmのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を、ここではソーダ石灰ガラスからなるアルカリ金属不純物ための拡散遮断層2として利用する。引き続き、背面電極3を、例えばモリブデン700nmのスパッタリングにより施す。ここでは、アルカリ金属のドーピング導入は、直接モリブデン背面電極にセラミックシッフから精確に秤量したNa<sub>2</sub>Seの完全な蒸発により行う。この実施例での量は $2 \times 10^{15}$ ナトリウムイオン/cm<sup>2</sup>背面電極面積である。この実施例では、カルコパイライト吸収層を元素銅、ガリウム、インジウム及びセレン層からの高速調質法で製造する。そのために、金属を $0.89 < \text{Cu} / (\text{In} + \text{Ga}) < 0.96$ のモル比でセレン化ナトリウム上にスパッタリングし、セレンを25%の化学量論的過剰で蒸発させ、かつ高速調質法で典型的には550℃で10分間不活性ガス

及びカプセル内で反応させてCuIn(Ga)Se<sub>2</sub>に転化する。元素層厚は、1~3μm、この場合には2μmの吸収層が生じるように変動することができる。しかしまた、吸収層を製造するためには任意の別の技術、例えば反応性Se雰囲気内でのCu/Ga/In層の調質又はCu, Ga, In及びSeの同時蒸発を使用することができる。

【0061】太陽電池を製造するためには、吸収層4、5上に公知方法に基づき10~50nmの薄い硫化カドニウム窓層を製造する。引き続き、透明な前面電極、厚さ約1~1.5μmのZnO層をCVD法で析出させかつCr50nm及びAl1μmからなる格子をマスクを透して蒸着させる。

【0062】比較のために、専らセレン化ナトリウム添加せずにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>遮断層を有するソーダ石灰基板上に該太陽電池を製造した。ナトリウムなしでは、最良の電池の効率は5%未満であったが、セレン化ナトリウムを用いると10%以上であった。この例で測定された電池データは、比較すると次の通りであった：

Naなし： $\eta < 5\%$ 、 $V_{oc} < 425\text{mV}$ 、 $I_{sc} < 21\text{mA/cm}^2$ 、 $FF < 56\%$

Na<sub>2</sub>Seあり： $\eta > 5\%$ 、 $V_{oc} > 445\text{mV}$ 、 $I_{sc} > 37\text{mA/cm}^2$ 、 $FF > 65\%$

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による太陽電池の1実施例の構造を示す図である。

【図2】背面電極と拡散遮断層に関する層順序が図1に比して交換されている1つの変法の結果を示す。

【図3】アルカリ金属吸収層が背面電極及びアルカリ金属含有基板の上に配置された層構造を示す。

【図4】アルカリ金属不含の基板を有するもう1つの層構造を示す。

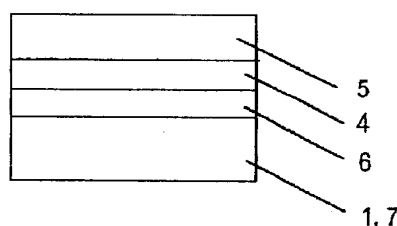
【図5】同様にアルカリ金属不含であるが、但し導電性の基板に関する構造を示す。

【図6】スーパストレート電池の構想を基礎とした本発明の実施例を示す。

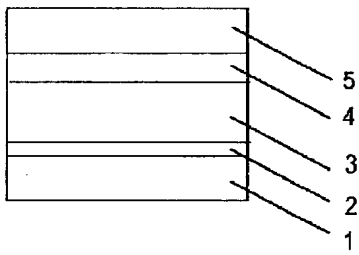
#### 【符号の説明】

1, 7, 8 基板、2, 6, 9, 10a 拡散遮断層、3, 6 背面電極、4, 5 カルコパイライト吸収層

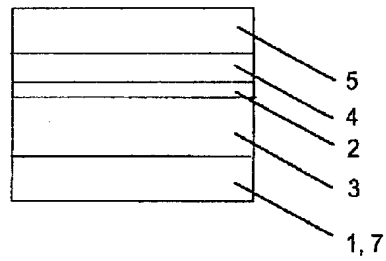
【図3】



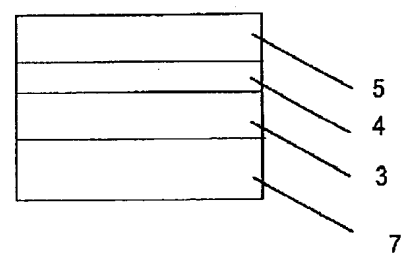
【図 1】



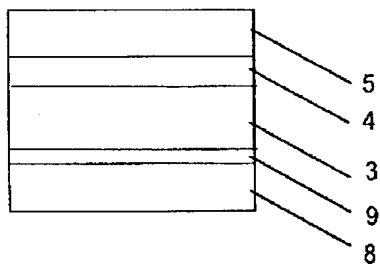
【図 2】



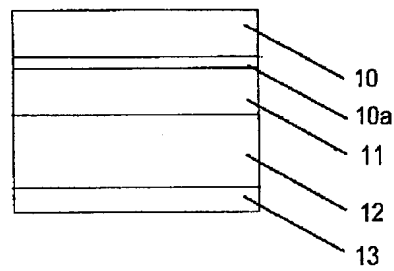
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(72) 発明者   ハウケ   ハルムス  
                   ドイツ連邦共和国   ミュンヘン   シェルバ  
                   ウムシュトラーセ   98